CCP PSI 2007

PROBLEME DE CHIMIE

LES DIVERS PROCEDES DE NICKELAGE

Toutes les données nécessaires à la résolution de ce problème apparaissent en fin d'énoncé. Sauf indication contraire, la température est fixée à 298 K.

I. La pile fer-nickel

On souhaite vérifier la valeur du potentiel redox standard du couple $Ni^{2+}_{(aq)}$ / $Ni_{(s)}$ donné par la littérature.
Pour ce faire, on dispose d'une électrode constituée d'un fil de nickel métallique de très haute pureté, d'une solution aqueuse de sulfate de nickel (II) de concentration 1,00 $mol.L^{-1}$, d'une électrode de référence au sulfate mercureux (MSE pour *Mercury Sulfate Electrode)* dont le potentiel est fourni dans les données numériques et d'un voltmètre de précision de très grande impédance d'entrée. On précise que les ions sulfate sont électro-inactifs dans de telles solutions aqueuses peu concentrées.

I.1. Quelle différence de potentiel doit-on relever entre les deux électrodes partiellement immergées dans la solution ?

I.2. On réalise maintenant une pile $Ni_{(s)}$ | $NiSO_{4(aq)}$ ¦ $FeSO_{4(aq)}$ | $Fe_{(s)}$. Les solutions aqueuses utilisées ont une molarité de 0,01 $mol.L^{-1}$. Elles sont séparées par une paroi poreuse.
Calculer et comparer les potentiels redox des deux couples ion métallique/métal mis en jeu, exprimés par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH). Ecrire les deux demi-réactions redox qui interviennent, dans le sens où elles se produisent quand la pile débite du courant.

I.3. Quelle différence de potentiel en circuit ouvert mesure-t-on aux bornes de cette pile ?

I.4. Faire un schéma de la pile en y portant les signes des pôles (+ ou –) ainsi que leur nom (cathode ou anode). On indiquera le sens de circulation des électrons quand la pile débite.

I.5. Ecrire le bilan de la réaction chimique mise en jeu quand la pile débite. Calculer l'affinité chimique de cette réaction. Commenter son signe.

I.6. Une réaction parasite, gênant le fonctionnement de cette pile, provient du fait que le cation Fe^{2+} est sensible à l'oxydation par le dioxygène dissous qui le transforme en Fe^{3+}. Ecrire les deux demi-réactions mises en jeu et le bilan global redox de cette réaction parasite qui intervient quand on ne prend pas la précaution de travailler à l'abri de l'air.

II. Le nickelage par déplacement chimique

On prépare deux récipients distincts, l'un rempli d'une solution aqueuse de $NiSO_4$, l'autre d'une solution aqueuse de $FeSO_4$. On plonge dans le premier une lame de fer métallique, dans le second une lame de nickel métallique. On observe que la lame de fer se recouvre de nickel métallique. Cette opération est nommée « nickelage par déplacement ».

II.1. Pourquoi la lame de nickel ne se recouvre-t-elle pas de fer ?

II.2. Ce procédé de nickelage n'est utilisé que pour préparer des couches de nickel très fines car on observe que sa vitesse s'annule quand le dépôt de nickel compact atteint une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Pourquoi ?

III. Le nickelage par électro-dépôt

Le dépôt électrochimique de nickel métallique est largement utilisé industriellement. Ce procédé consiste à immerger la pièce en fer à revêtir, dans une solution de sulfate de nickel et à effectuer une électrolyse, la pièce en fer étant placée en cathode. L'anode est inerte. L'épaisseur de nickel déposé n'est alors pas limitée ; elle est fonction de la densité de courant, de la durée de l'opération et de l'intervention éventuelle de réactions cathodiques parasites.

Compte rendu d'expérience :

- Pièce traitée : disque de fer, diamètre 10 cm, épaisseur 0,5 mm (épaisseur négligée pour le calcul de l'aire totale) ; dépôt sur les deux faces.
- Masse initiale : 30,866 g
- Intensité du courant : 2,4 A
- Durée d'électrolyse : 65 mn
- Masse finale : 32,051 g

III.1. Quelle est la quantité d'électricité mise en jeu au cours de cette expérience ?

III.2. Quelle masse de nickel aurait-on dû obtenir si le rendement de l'opération avait été 100 % ? **III.3.** Déterminer le rendement effectif de cette opération de nickelage.

III.4. Quelle est l'épaisseur du dépôt de nickel obtenu ?

III.5. Quelle autre demi-réaction a pu se produire à la cathode en parallèle avec la réduction de Ni^{2+} conduisant à la baisse du rendement ?

III.6. Cette autre demi-réaction conduit à l'insertion d'une partie de l'espèce chimique formée dans les sites interstitiels (« lacunes ») du réseau cubique à faces centrées du nickel. Rappeler les géométries des deux types de sites

interstitiels, les positionner sur le schéma d'une maille et préciser leur nombre par maille.

II.7. On emploie aujourd'hui souvent l'anion amidosulfate en lieu et place de l'anion sulfate dans les bains de nickelage par électro-dépôt. Cet anion est la base conjuguée de l'acide amidosulfurique qui dérive de l'acide sulfurique H_2SO_4 par substitution d'un groupe –OH par un groupe $–NH_2$. Ecrire deux formules de Lewis de l'acide amidosulfurique, l'une sans séparation des charges, l'autre avec la séparation totale des charges.

IV. Dépôt chimique autocatalytique à l'hydrazine

Le procédé de nickelage chimique autocatalytique repose sur la réduction d'un sel de nickel, non par la polarisation électrique cathodique, mais par un réducteur chimique ajouté à la solution aqueuse, ici l'hydrazine $H_2N–NH_2$ ou N_2H_4. Ce procédé a été mis au point en France à l'Office National de la Recherche Aéronautique (ONERA).

IV.1.Quelle est la formule de Lewis de l'hydrazine ? En vous aidant des règles VSEPR, montrez que cette molécule ne peut pas être plane et proposez une représentation perspective de sa conformation éclipsée.

IV.2.A température ambiante, l'hydrazine pure est un liquide. Calculer son enthalpie libre standard de formation à 25°C et conclure quant à sa stabilité.

IV.3.On observe que l'hydrazine pure se décompose quand on la chauffe. Est-ce dû à une raison thermodynamique ou à une raison cinétique ? Expliquez.

IV.4.La solution aqueuse d'hydrazine est une base $N_2H_5^+{}_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)}$.. Préciser le nom du cation de cette base par analogie avec un autre cation de la chimie de l'azote.

IV.5.Ecrire la demi-réaction d'oxydation de $N_2H_5^+$ générant le diazote gazeux et appliquer la loi de Nernst pour en déduire l'équation qui décrit l'évolution avec le pH du potentiel redox du couple N_2 / $N_2H_5^+$ dans les conditions suivantes :

- $[N_2H_5^+] = 10^{-3}$ mol.L^{-1}.
- $P(N_2) = 1$ bar

IV.0. La Figure 1 du document réponse présente le diagramme potentiel-pH muet du système nickel-eau à 25°C pour une concentration de Ni^{2+} égale à 10^{-4} mol.L^{-1}. Y porter les noms des espèces de chaque domaine, en précisant selon le cas : « domaine d'existence de … » ou « domaine de prédominance de … ». Identifier le couple redox correspondant à la droite en pointillés. Placer la courbe relative au couple N_2 / $N_2H_5^+$ dans les conditions précisées ci-dessus.

IV.1. Déduire graphiquement de ce diagramme :

- Le domaine de pH où le cation nickel (II) est insensible à la précipitation sous forme d'hydroxyde de nickel (II)

- le domaine de pH où le nickel métallique n'est pas oxydé par l'eau
- le domaine de pH où le cation nickel (II) est réductible par $N_2H_5^+$.

IV.8. Le diagramme intensité-potentiel schématique de la Figure 2 du document réponse, tracé à pH = 4, présente la courbe (1) de réduction de $Ni^{2+}_{(aq)}$. Cette courbe n'est pas modifiée quand on la trace sur diverses électrodes (Ni, Fe, Pb, …). La courbe d'oxydation de $N_2H_5^+$ est, elle, fortement dépendante de la nature de l'électrode. Cette oxydation est lente sur la plupart des électrodes métalliques, mais rapide sur une électrode de nickel (ce qui a fait appeler le procédé « autocatalytique »). Tracer sur ce diagramme, de façon schématique, la courbe d'oxydation de $N_2H_5^+$ dans les deux situations suivantes :

- Courbe (2) : oxydation rapide, pas de surtension, réduction rapide de Ni^{2+}
- Courbe (3) : oxydation très lente, surtension très élevée, pas de réduction possible de Ni^{2+}

V. Dépôts de nickel protecteurs contre la corrosion par le fluor

Parmi les nombreuses applications du nickelage des aciers, la protection contre la corrosion gazeuse à chaud par le difluor mis en jeu dans l'enrichissement isotopique de l'uranium est un des succès les plus marquants.

V.1. Calculer l'enthalpie libre standard de formation du difluorure de nickel solide à 373 K à partir des valeurs à 298 K en considérant que les diverses grandeurs thermodynamiques ne varient pas avec la température. Le nickel est-il corrodable par le difluor gazeux à cette température ?

V.2. En fait, le difluorure de nickel qui se forme, passive fortement le nickel. Citer deux adjectifs caractérisant un produit de corrosion solide apportant une passivité de qualité.

DONNÉES

NUMÉRIQUES Numéros atomiques :

H : 1 ; N : 7 ; O : 8 ; S : 16 ; Fe : 26 ; Ni : 28

Masse molaire :

$Ni = 58{,}71 \times 10^{-3}$ kg.mol^{-1}

Constante des gaz parfaits :

$R = 8{,}314$ J.K^{-1}.mol^{-1}

Charge élémentaire :

$q = 1{,}60 \times 10^{-19}\,C$

Nombre d'Avogadro :

$N = 6{,}02 \times 10^{23}\ mol^{-1}$

Constante de Nernst à 298 K :

$\ln 10 \times RT/F \sim 0{,}06\ V$

Enthalpies de formation à 298 K (kJ.mol^{-1}) :

$$N_{2(g)} + 2\,H_{2(g)} \rightleftharpoons N_2H_{4(l)} \qquad \Delta_r H^0 = +50{,}60$$

$$Ni_{(s)} + F_{2(g)} \rightleftharpoons NiF_{2(s)} \qquad \Delta_r H^0 = -657{,}73$$

Entropies à 298 K (J.mol–1 K-1) :

$H_{2\,(g)}$:	130,68
$F_{2\,(g)}$:	202,80
$N_{2\,(g)}$:	191,61
$N_2H_{4\,(l)}$:	61,05
$Ni_{\,(s)}$:	29,87
$NiF_{2\ (s)}$:	73,60

Potentiels redox standard à 298 K :

$O_{2\,(g)}$ / H_2O $e°$ = + 1,23

$Fe^{2+}{}_{(aq)}$ / $Fe_{(s)}$ V/ESH $e°$ = –

$Ni^{2+}{}_{(aq)}$ / $Ni_{(s)}$ 0,44 V/ESH $e°$

$Fe^{3+}{}_{(aq)}$ / Fe^{2+} = – 0,23 V/ESH

$_{(aq)}N_{2\,(g)}$ / $e°$ = + 0,77

$N_2H_5{}^+{}_{(aq)}$ V/ESH $e°$ = –

0,22 V/ESH

Potentiel à 298 K de l'électrode de référence au sulfate mercureux (saturée en K_2SO_4) : $e° = + 0,66$ V/ESH

Masse volumique du nickel métallique : $\rho_{Ni} = 8,90 \times 10^3$ kg.m^{-3}

Fin de l'énoncé.